

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-178984
(P2003-178984A)

(43) 公開日 平成15年6月27日 (2003.6.27)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 L 21/205

識別記号

F I
H 0 1 L 21/205

テ-マ-ト* (参考)
5 F 0 4 5

審査請求 有 請求項の数27 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-64345 (P2002-64345)
(22) 出願日 平成14年3月8日 (2002.3.8)
(31) 優先権主張番号 特願2001-90148 (P2001-90148)
(32) 優先日 平成13年3月27日 (2001.3.27)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願2001-305055 (P2001-305055)
(32) 優先日 平成13年10月1日 (2001.10.1)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004237
日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号
(71) 出願人 000005120
日立電線株式会社
東京都千代田区大手町一丁目6番1号
(72) 発明者 碓井 彰
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(74) 代理人 100110928
弁理士 速水 進治

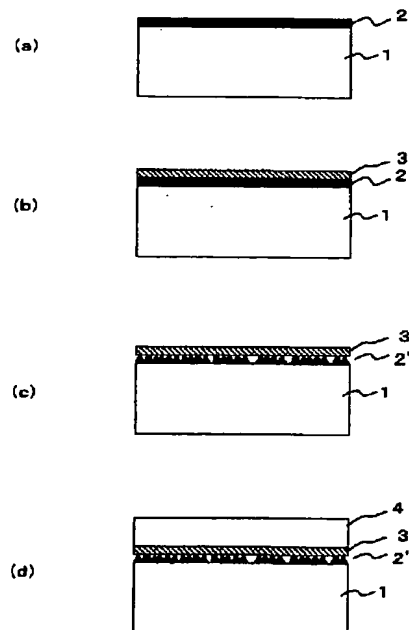
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 III族窒化物半導体基板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 欠陥密度が低く、かつ反りの少ないIII族窒化物半導体基板を提供すること。

【解決手段】 サファイアC面(0001)面)基板1上にGaN層2を形成した後、その上にチタン膜3を形成する。次いで水素ガスまたは水素含有化合物ガスを含む雰囲気中で基板を熱処理してGaN層2中に空隙を形成する。その後、GaN層2上にGaN層4を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に第一のIII族窒化物半導体層が設けられた下地基板または第一のIII族窒化物半導体層からなる下地基板を熱処理することにより、前記第一のIII族窒化物半導体層中に空隙を形成する工程と、前記第一のIII族窒化物半導体層の上部に第二のIII族窒化物半導体層を形成する工程と、を含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項2】 基材上に第一のIII族窒化物半導体層が設けられた下地基板または第一のIII族窒化物半導体層からなる下地基板上に金属膜を形成する工程と、水素ガスまたは水素含有化合物ガスを含む雰囲気中で前記下地基板を熱処理して前記第一のIII族窒化物半導体層中に空隙を形成する工程と、前記金属膜の上部に第二のIII族窒化物半導体層を形成する工程と、を含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項3】 基材上に第一のIII族窒化物半導体層が設けられた下地基板または第一のIII族窒化物半導体層からなる下地基板上に金属膜を形成する工程と、窒素ガス、酸素ガス、または窒素ガスと酸素ガスの混合ガスを含む雰囲気中で前記下地基板を熱処理して前記第一のIII族窒化物半導体層中に空隙を形成する工程と、前記金属膜の上部に第二のIII族窒化物半導体層を形成する工程と、を含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項4】 基材上に第一のIII族窒化物半導体層が設けられた下地基板または第一のIII族窒化物半導体層からなる下地基板上に金属膜を形成する工程と、前記下地基板を窒素ガス又は窒素含有化合物ガスを含む雰囲気中で熱処理して前記金属膜の表面を窒化する工程と、水素ガスまたは水素含有化合物ガスを含む雰囲気中で前記下地基板を熱処理して前記第一のIII族窒化物半導体層中に空隙を形成する工程と、前記金属膜上に第二のIII族窒化物半導体層を形成する工程と、を含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項5】 基材上に第一のIII族窒化物半導体層が設けられた下地基板または第一のIII族窒化物半導体層からなる下地基板上に金属膜を形成する工程と、窒素ガスまたは窒素含有化合物ガスと、水素ガスまたは水素含有化合物ガスと、を含む雰囲気中で前記下地基板を熱処理して前記第一のIII族窒化物半導体層中に空隙を形成するとともに前記金属膜の表面を窒化する工程と、前記金属膜上に第二のIII族窒化物半導体層を形成する工程と、を含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項6】 請求項2乃至5いずれかに記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法において、熱処理を施した結果、金属膜または窒化した金属膜に微細な穴が形成されることを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項7】 請求項2乃至6いずれかに記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法において、前記金属膜が、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、レニウム、鉄、ルテニウム、オウミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、マンガン、銅、白金または金を含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項8】 請求項2乃至6いずれかに記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法において、前記金属膜が、チタン、ニッケル、タンタルまたはタングステンを含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項9】 請求項2乃至8いずれかに記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法において、第二のIII族窒化物半導体層を形成した後、さらに、前記金属膜または窒化された前記金属膜をエッチング除去して前記下地基板を剥離する工程を含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項10】 請求項1乃至8いずれかに記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法において、第二のIII族窒化物半導体層を形成した後、さらに、前記下地基板を除去する工程を行うことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項11】 請求項1乃至8いずれかに記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法において、第二のIII族窒化物半導体層を形成した後、さらに、空隙を有する前記第一のIII族窒化物半導体層に応力を加え機械的に前記下地基板を剥離する工程を含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項12】 請求項1乃至11いずれかに記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法において、前記第二のIII族窒化物半導体層を形成する工程は、基板表面に開口部を有するマスクを形成し、前記開口部を成長領域として前記開口部および前記マスク上にIII族窒化物半導体層をエピタキシャル成長させる工程であることを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項13】 請求項1乃至12いずれかに記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法において、前記第二のIII族窒化物半導体層の厚みが1 μm 以上であることを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項14】 請求項1乃至13いずれかに記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法において、前記第一および第二のIII族窒化物半導体層が、Ga₂N、AlGa₂N、InGa₂NまたはInAlGa₂Nであることを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項15】 請求項1乃至14いずれかに記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法において、前記第一のIII族窒化物半導体層の厚みが10 nm以上5 μm 以下であることを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

法。

【請求項16】 請求項1乃至15いずれかに記載のII族窒化物半導体基板の製造方法において、前記基材がサファイア基板であることを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項17】 請求項16に記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法において、前記サファイア基板の結晶成長面が、(0001)面または(1-100)面であることを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項18】 請求項1乃至17いずれかに記載のII族窒化物半導体基板の製造方法において、前記第一のII族窒化物半導体層中に空隙を形成する熱処理を、700℃以上1400℃以下の温度で行うことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項19】 請求項1乃至18いずれかに記載のII族窒化物半導体基板の製造方法において、前記第一のII族窒化物半導体層中に空隙を形成するための熱処理を行った後、前記熱処理を行った装置から基板を取り出すことなく、第二のIII族窒化物半導体層を形成する工程を行うことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項20】 請求項1乃至19いずれかに記載のII族窒化物半導体基板の製造方法において、水素と不活性ガスの混合ガスをキャリアガスとして前記第二のIII族窒化物半導体層を形成することを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項21】 請求項20に記載のIII族窒化物半導体基板の製造方法において、前記キャリアガスにおける水素の含有量が体積基準で5%以上70%以下であることを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法。

【請求項22】 基材上に第一のIII族窒化物半導体層が設けられた下地基板または第一のIII族窒化物半導体層からなる下地基板の上に、第二のIII族窒化物半導体層が形成されたIII族窒化物半導体基板であって、前記第一のIII族窒化物半導体層と前記第二のIII族窒化物半導体層との間に、金属膜または金属窒化膜が介在し、前記第一のIII族窒化物半導体層中に空隙が設けられたことを特徴とするIII族窒化物半導体基板。

【請求項23】 請求項22に記載のIII族窒化物半導体基板において、前記金属膜または金属窒化膜が、チタン、ニッケル、タンタルまたはタングステンを含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板。

【請求項24】 基材上に第一のIII族窒化物半導体層が設けられた下地基板または第一のIII族窒化物半導体層からなる下地基板の上に、第二のIII族窒化物半導体層が形成されたIII族窒化物半導体基板であって、前記第一のIII族窒化物半導体層中に、空隙率が体積基準で20%以上90%以下の空隙が設けられたことを特徴とするIII族窒化物半導体基板。

【請求項25】 基材上に空隙を含む半導体層と、その上に金属膜または金属窒化膜とが設けられてなる下地基板の上にIII族窒化物半導体層を形成した後、前記下地基板を除去することにより得られるIII族窒化物半導体基板。

【請求項26】 請求項25に記載のIII族窒化物半導体基板において、前記金属膜または金属窒化膜が、チタン、ニッケル、タンタルまたはタングステンを含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板。

【請求項27】 請求項22乃至26いずれかに記載のIII族窒化物半導体基板において、前記第二のIII族窒化物半導体層の厚みが1μm以上であることを特徴とするIII族窒化物半導体基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化物系化合物半導体の結晶基板及びその作成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウムガリウム(InGaN)、窒化ガリウムアルミニウム(GaAlN)などのGaN系化合物半導体は、青色発光ダイオード(LED)やレーザーダイオード(LD)用材料として、脚光を浴びている。さらに、GaN系化合物半導体は、耐熱性や耐環境性が良いという特徴を活かして、電子デバイス用素子への応用開発も始まっている。

【0003】GaN系化合物半導体は、バルク結晶成長が難しく、従って実用に耐えるGaNの基板は未だ得られていない。現在広く実用化されているGaN成長用の基板はサファイアであり、単結晶サファイア基板の上に有機金属気相成長法(MOVPE法)などでGaNをエピタキシャル成長させる方法が一般に用いられている。

【0004】サファイア基板は、GaNと格子定数が異なるため、サファイア基板上に直接GaNを成長させたのでは単結晶膜を成長させることができない。このため、サファイア基板上に一旦低温でAlNやGaNのバッファ層を成長させ、この低温成長バッファ層で格子の歪みを緩和させてからその上にGaNを成長させる方法が考案されている(特開昭63-188983号公報)。この低温成長窒化物層をバッファ層として用いることで、GaNの単結晶エピタキシャル成長は可能になった。しかし、この方法でも、やはり基板と結晶の格子のずれは如何ともし難く、GaNは無数の欠陥を有している。この欠陥は、GaN系LDを製作する上で障害となることが予想される。また、近年では、サファイアとGaNの格子定数差に起因して発生する欠陥の密度を低減する方法として、ELO(Appl.Phys.Lett.71(18)2638(1997))や、FIELLO(Jpan.J.Appl.Phys.38,L184(1999))、ペンデオエピタキシー(MRS Internet J.Nitride Semicond.Res.4S1,G

3.38(1999))といった成長技術も報告されており、飛躍的に結晶性の高いGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャルウェハが得られるようになってきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ELOやFIELLOなどの方法により、欠陥密度の低い単結晶Ga_{0.9}N_{0.1}層は成長できるようになったものの、上述のエピタキシャルウェハには、サファイアとGa_{0.9}N_{0.1}との格子定数差や熱膨張係数差に起因して、基板が反ってしまうという課題があった。基板に反りが存在すると、取り扱い時に基板が割れやすいばかりでなく、デバイスプロセスのフォトリソグラフィ工程などにおいて、基板にマスクパターンを焼き付ける際、焦点が基板面内で均一に合わせられず、素子作製時の歩留まりが低下する。このようなことから、欠陥密度が低く、かつ反りのないGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル基板の開発が切に望まれている。更には、欠陥密度が低く、かつ反りのないGa_{0.9}N_{0.1}バルク基板が得られることが望ましいが、大型バルクGa_{0.9}N_{0.1}結晶の作製は非常に難しく、未だ実用的なものは得られていない。最近になって、HVPE法(ハイドライド気相成長法)などの方法でGa_{0.9}N_{0.1}の厚膜を、基板上にヘテロエピタキシャル成長させ、その後基板を除去してGa_{0.9}N_{0.1}の自立基板を得る方法が提案された。しかし、この方法において、サファイア基板上に成長したGa_{0.9}N_{0.1}をエッチングで分離する技術は、今のところ開発されていない。サファイア基板を、研磨で機械的に除去する方法も試みられているが、研磨の過程で基板の反りが増大し、基板が割れてしまうことがあり、実用化には到っていない。Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38(1999)Pt. 2, No. 3Aには、サファイア基板上にHVPE法でGa_{0.9}N_{0.1}を厚く成長させ、その後レーザーパルス照射して、Ga_{0.9}N_{0.1}層だけを剥離させる方法が報告されている。しかし、この方法でも基板にクラックが入りやすいという課題がある。除去し易い基板を用いる方法として、特開2000-012900号公報には、GaAs基板上にHVPE法でGa_{0.9}N_{0.1}を厚く成長させ、その後GaAs基板をエッチングで除去する方法が開示されている。この方法を用いれば、比較的高歩留まりで、大型のGa_{0.9}N_{0.1}基板を得ることができるが、Ga_{0.9}N_{0.1}結晶成長中にGaAs基板が分解してしまい、Ga_{0.9}N_{0.1}中にAsが不純物として混入してしまうという課題がある。エピタキシャル成長Ga_{0.9}N_{0.1}の欠陥密度低減には、上述のFIELLOのような、パターンニングされたマスクを用いる選択成長が有効であり、特開平10-312971号公報等の技術が開示されているが、基板を容易に剥離する技術が無かったため、Ga_{0.9}N_{0.1}自立基板の作製には未だ適用されていない。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記事情に鑑み本発明は、欠陥密度が低く、かつ反りの少ないIII族窒化物半導体基板を提供することを目的とする。

【0007】本発明によれば、基材上に第一のIII族窒化物半導体層が設けられた下地基板または第一のIII族窒化物半導体層からなる下地基板を熱処理することにより、前記第一のIII族窒化物半導体層中に空隙を形成する工程と、前記第一のIII族窒化物半導体層の上部に第二のIII族窒化物半導体層を形成する工程と、を含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法、が提供される。

【0008】また本発明によれば、基材上に第一のIII族窒化物半導体層が設けられた下地基板または第一のIII族窒化物半導体層からなる下地基板上に金属膜を形成する工程と、水素ガスまたは水素含有化合物ガスを含む雰囲気中で前記下地基板を熱処理して前記第一のIII族窒化物半導体層中に空隙を形成する工程と、前記金属膜の上部に第二のIII族窒化物半導体層を形成する工程と、を含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法、が提供される。

【0009】また本発明によれば、基材上に第一のIII族窒化物半導体層が設けられた下地基板または第一のIII族窒化物半導体層からなる下地基板上に金属膜を形成する工程と、窒素ガス、酸素ガス、または窒素ガスと酸素ガスの混合ガスを含む雰囲気中で前記下地基板を熱処理して前記第一のIII族窒化物半導体層中に空隙を形成する工程と、前記金属膜の上部に第二のIII族窒化物半導体層を形成する工程と、を含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法が提供される。

【0010】また本発明によれば、基材上に第一のIII族窒化物半導体層が設けられた下地基板または第一のIII族窒化物半導体層からなる下地基板上に金属膜を形成する工程と、前記下地基板を窒素ガス又は窒素含有化合物ガスを含む雰囲気中で熱処理して前記金属膜の表面を窒化する工程と、水素ガスまたは水素含有化合物ガスを含む雰囲気中で前記下地基板を熱処理して前記第一のIII族窒化物半導体層中に空隙を形成する工程と、前記金属膜上に第二のIII族窒化物半導体層を形成する工程と、を含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法、が提供される。

【0011】また本発明によれば、基材上に第一のIII族窒化物半導体層が設けられた下地基板または第一のIII族窒化物半導体層からなる下地基板上に金属膜を形成する工程と、窒素ガスまたは窒素含有化合物ガスと水素ガスまたは水素含有化合物ガスとを含む雰囲気中で前記下地基板を熱処理して前記第一のIII族窒化物半導体層中に空隙を形成するとともに前記金属膜の表面を窒化する工程と、前記金属膜上に第二のIII族窒化物半導体層を形成する工程と、を含むことを特徴とするIII族窒化物半導体基板の製造方法、が提供される。

【0012】また本発明によれば、基材上に第一のIII族窒化物半導体層が設けられた下地基板または第一のIII族窒化物半導体層からなる下地基板上に、第二のIII族

窒化物半導体層が形成されたIII族窒化物半導体基板であって、第一のIII族窒化物半導体層と第二のIII族窒化物半導体層との間に、金属膜または金属窒化膜が介在し、第一のIII族窒化物半導体層中に空隙が設けられたことを特徴とするIII族窒化物半導体基板、が提供される。

【0013】本発明によれば、基材上に第一のIII族窒化物半導体層が設けられた下地基板または第一のIII族窒化物半導体層からなる下地基板上に、第二のIII族窒化物半導体層が形成されたIII族窒化物半導体基板であって、第一のIII族窒化物半導体層中に、空隙率が体積基準で20%以上90%以下の空隙が設けられたことを特徴とするIII族窒化物半導体基板、が提供される。

【0014】また本発明によれば、基材上に空隙を含む半導体層と、その上に金属膜または金属窒化膜とが設けられてなる下地基板上にIII族窒化物半導体層を形成した後、前記下地基板を除去することにより得られるIII族窒化物半導体基板、が提供される。

【0015】本発明の製造方法において、熱処理を施した結果、金属膜、あるいは窒化した金属膜に微細な穴が形成される構成を採用することもできる。

【0016】本発明は、空隙を有する層の上部にIII族窒化物半導体層を積層した構造を採用するため、以下の効果を奏する。

【0017】第一に、欠陥密度が低く、結晶品質の良いIII族窒化物半導体基板を得ることができる。空隙を有する層が歪み緩和層として機能し、下地基板とIII族窒化物半導体層との格子定数差や熱膨張係数差に起因する歪みを緩和するからである。

【0018】第二に、得られる半導体基板の反りを顕著に低減でき、デバイスプロセスのフォトリソグラフィ工程における歩留まり向上等を図ることができる。空隙を有する層が歪み緩和層として機能し、下地基板と第二のIII族窒化物半導体層との格子定数差や熱膨張係数差に起因する歪みを緩和するからである。

【0019】第三に、基板の除去を容易に行うことができるため、大口径で、クラックや傷のない、形の整ったGaN単結晶の自立基板を容易に得ることができる。下地基板と第二のIII族窒化物半導体層との間に空隙を有する層が介在するため、薬液や機械的衝撃等により容易に下地基板を除去できるからである。

【0020】空隙を有する層の上にGaN層を形成する技術として、特開2000-277435号公報に、アンチサーファクタント領域(Si残留部)を形成し、この領域上に空洞を形成しながらGaN系半導体を成長させ、転位密度の低減を図る技術が記載されている。これに対し本発明は、より微小な空隙を密に均一形成する。このような空隙とすることにより、歪み緩和効果がより顕著となる上、薬液がより浸透しやすくなるため、下地基板の除去が一層容易となる。

【0021】III族窒化物半導体層中に空隙を形成する手段は種々の方法を採用得るが、前記第一のIII族窒化物半導体層上に金属膜を形成した後、水素ガスまたは水素含有化合物ガスを含む雰囲気中で基板を熱処理する方法が好ましく用いられる。さらには、窒素ガス、酸素ガス、あるいはこれらの混合ガス雰囲気中で基板を熱処理しても良い。熱処理により、第一のIII族窒化物半導体層の結晶構造が分解し、窒素などの構成元素が揮発し、この結果、層中に空隙が形成される。この方法によれば、歪みを十分に緩和できる構造の空隙層を、安定的に制御性良く形成することができる。特に、熱処理の条件を適宜選択することにより、所望の空隙率を制御性良く実現することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明者らは、III族窒化物半導体層上にチタンやニッケルなどの特定の金属を積層して、水素を含む雰囲気中で熱処理を行うと、III族窒化物半導体層中に空隙が形成されることを見出した。さらに、チタン膜表面を窒化すれば、その上にIII族窒化物半導体単結晶をエピタキシャル成長させられることも見出した。

【0023】チタンなどの金属膜は、第二のIII族窒化物半導体の成長雰囲気に曝されることで、その表面が窒化されるため、特に窒化のための工程を設けなくてもよいが、第二のIII族窒化物半導体エピタキシャル成長の再現性を高めるために、窒化の度合いを制御するための工程を独立に設けることが望ましい。また、空隙を形成する工程の熱処理雰囲気に、水素と同時に窒素ガス又は窒素原子を含有する化合物ガスを導入することで、空隙の形成と同時にチタンの窒化を行うことも可能である。空隙を有する第一のIII族窒化物半導体層は、サファイア基板と第二のIII族窒化物半導体膜との格子定数差や特に熱膨張係数差に起因する歪みを緩和し、欠陥密度を低減すると同時に、反りの少ないIII族窒化物半導体基板を作製するという効果を担っている。そして、チタンなどの金属膜は、下地である第一のIII族窒化物半導体層中に空隙を形成するのを助けると同時に、その上に結晶性のよい第二のIII族窒化物半導体層をエピタキシャル成長させるためのバッファ層としての役割も担っている。

【0024】金属膜を堆積する手法は、蒸着法やスパッタ法、各種CVD法などが利用できる。金属膜又は窒化された金属膜は、その表面が平坦で、かつ基板表面全面を覆っていることが望ましいが、微小な穴などがあっても、その上に成長されるIII族窒化物半導体層は、穴を覆って成長することが可能である。成長するIII族窒化物半導体層中の欠陥密度を低減するためには、金属膜又は窒化された金属膜の表面に、微小な穴が均一に分散して開いている方がよい場合もある。穴の生成は、金属膜の厚さやサファイア上のIII族窒化物半導体層の厚さ、

熱処理条件によって制御することが可能である。例えば、金属膜を窒化し、略均一な穴を生じさせる熱処理は、700℃以上1400℃以下の温度で行うことが望ましい。これは700℃未満では窒化反応が十分に進行せず、略均一な穴を生じさせることができないからである。また、1400℃以上では単結晶窒化ガリウム層の熱分解が過剰に進行し、金属窒化膜が剥離してしまう恐れがある。前記金属膜を窒化し、略均一な穴を生じさせる熱処理は、窒素ガスまたは窒素含有化合物ガスを含む雰囲気中で行うことが望ましい。これは、金属膜の窒化はGa₂Nとの反応のみによっても進行するが、これらのガス無しで熱処理を行うと金属窒化膜がぼろぼろになってしまったり、金属窒化膜表面にGa₂Nが分解して生成した金属Gaが残ったりするためである。

【0025】本発明におけるIII族窒化物半導体の成長法は、MOCVD法（有機金属気相成長法）をはじめとして、MBE法（分子線エピタキシー法）、HVPE法（ハイドライド気相成長法）など、種々の方法を利用することが可能である。III族窒化物半導体の自立基板を得るための厚膜III族窒化物半導体成長には、HVPE法を用いるのが望ましい。これは、結晶成長速度が速く、厚膜を得るのが容易であるためであるが、MOCVD法などの別の方法によっても、また、III族窒化物半導体を途中までMOCVD法で成長し、その後HVPE法でIII族窒化物半導体を厚く成長させるなど、複数の成長法を組み合わせる用いてもかまわない。選択成長に使用されるマスクの材質は、その上にIII族窒化物半導体の結晶が成長しにくい材質であればよく、SiO₂やSi₃N₄などを用いることができる。

【0026】本発明における第二のIII族窒化物半導体層は、水素と不活性ガスの混合ガスをキャリアガスとして形成することができる。不活性ガスはN₂、He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rnの少なくとも1種類を含むことができる。

【0027】キャリアガスとして窒素などの不活性ガスを用いると、第一のIII族窒化物半導体層中に形成された空隙を維持することができるが、第二のIII族窒化物半導体の結晶性が悪化し、内部歪が大きくなり、クラックが発生しやすくなるので、大きな自立結晶が得られにくくなる。一方、キャリアガスとして水素を用いると、第二のIII族窒化物半導体の結晶性を良好にすることができるが、水素のみを用いると、第一のIII族窒化物半導体層中に形成された空隙が埋まる傾向があり、下地基板の除去を容易にする効果が十分に得られないことがある。

【0028】図17に、第二のIII族窒化物半導体形成時のキャリアガス中の水素混合量（体積％）と、結晶性の指標となるX線ロッギングカーブ（XRD）の半値幅、および結晶の歪の指標となる、得られた自立基板の反りの曲率半径との関係の一例を示す。この図から、キ

ャリアガス中に水素が含まれない場合（水素混合量0％のとき）は、水素が含まれる場合に比べて、XRD半値幅が大きく、曲率半径が小さいことがわかる。つまり、キャリアガス中に水素が含まれない場合は、結晶性が悪く、結晶に歪が生じる割合が大きくなる。キャリアガス中の水素割合を増加していくと、XRD半値幅が小さくなるとともに、曲率半径も大きくなる。このように、キャリアガス中に水素を含めることにより、第二のIII族窒化物半導体の結晶性を良好にすることができ、結晶の歪を低減することができる。特に、キャリアガス中の水素混合量が5％以上で結晶性が改善され、かつ曲率半径も大きくなって実用的にも良好な自立Ga₂N基板が得られることがわかる。

【0029】以上から、キャリアガス中の水素混合量が体積基準で5％以上、より好ましくは、XRD半値幅がほぼ一定となる臨界点である10％以上であるのが好ましい。なお、キャリアガス中の水素混合量が多くなりすぎると、第一のIII族窒化物半導体層中に形成された空隙が少なくなり、剥離時に問題が生じる。従って、キャリアガス中の水素混合量の上限としては、好ましくは体積基準で70％以下、より好ましくは50％以下である。

【0030】また、第二のIII族窒化物層を形成する場合に、成長初期にキャリアガスとして窒素などの不活性ガスを用い、その後、キャリアガスを水素に切り替えて結晶性に優れた膜を成長させることもできる。

【0031】本発明において、基材は種々のものを用いることができる。たとえば、サファイア、シリコン、SiC、ラングサイト、Al、GaAs等の異種材料基板や、Ga₂N、AlN、AlGa₂N等のIII族窒化物半導体からなる基板が例示される。サファイア基板を用いる場合、結晶成長面は、たとえば（0001）面または（1-100）面とすることができる。（0001）面を用いた場合、積層するGa₂N層、金属層及び窒化された金属層がすべて、六方晶系なら（0001）、立方晶系なら（111）軸方向に配向するようにし、最終的に最表面のGa₂Nエピタキシャル成長層をC面単結晶とすることができる。この場合、オフ角がついていても構わないがC軸から1°以内のオフ角とすることが好ましい。1°を超えると、金属膜の配向性が失われ、最表面にGa₂Nの単結晶を成長させることができなくなる場合がある。サファイア（1-100）面を利用する場合も同様に、オフ角は1°以内とすることが好ましい。

【0032】本発明における下地基板は、(i)上述した基材上に第一のIII族窒化物半導体層が設けられた基板、または(ii)第一のIII族窒化物半導体層からなる基板とする。

【0033】(i)の具体例としては、サファイア等の異種材料基板上に、適宜、Ga₂N低温成長バッファ層を介してGa₂N単結晶膜を形成したものが挙げられる。ま

た、(ii)の具体例としては、Ga₂N₂自立基板やAlGa₂N₂自立基板が挙げられる。本発明は第一のIII族窒化物半導体層に空隙を設けることを特徴とするが、この空隙部は、下地基板の結晶成長面近傍に形成されることが好ましい。すなわち、(i)の下地基板では第一のIII族窒化物半導体層中に空隙部が形成されることが好ましく、(ii)の下地基板では、第一のIII族窒化物半導体層中の結晶成長面近傍に空隙部が形成されることが好ましい。

【0034】本発明において、第一のIII族窒化物半導体層は種々の半導体層とすることができるが、Ga₂N₂、AlGa₂N₂、InGa₂N₂またはInAlGa₂N₂とすることが好ましい。このような材料を選択することにより、層中に空隙を十分に形成でき、また、空隙率の制御が良好となり、製造安定性も向上する。

【0035】本発明において、第一のIII族窒化物半導体層の厚みは、プロセスの内容によって適宜選択されるが、好ましくは10nm以上、5μm以下、より好ましくは20nm以上、1μm以下とする。このようにすれば空隙を有する構造を制御性、再現性良く形成することができる。厚みが薄すぎると、空隙を形成する工程で、空隙の空隙率の制御が難しくなることがある。また、厚みが厚すぎると均一な空隙の形成が難しくなり、歪の緩和効果が基板面内で不均一になることがある。

【0036】本発明における金属膜は、以下の条件を満たすものを用いることが好ましい。

【0037】(i)下地基板の配向性を伝達し、金属膜あるいはその窒化物膜上にIII族窒化物半導体層が好適に単結晶エピタキシャル成長できること。金属膜あるいはその窒化物膜は、六方晶系又は立方晶系の結晶系を有し、下地基板上で六方晶系であれば[0001]軸方向、立方晶系であれば[111]軸方向に配向できることが望ましい。

【0038】(ii)金属膜あるいはその窒化物膜の融点、あるいは分解開始温度が、その上に形成する第二のIII族窒化物半導体層の成長温度よりも高く、当該成長温度において膜の形態を保つことができること。

【0039】(iii)金属膜あるいはその窒化物膜上に成長する第二のIII族窒化物半導体層の成長温度における蒸気圧が十分に低く、当該成長温度において昇華が生じないこと。

【0040】(iv)金属膜あるいはその窒化物膜上に成長する第二のIII族窒化物半導体層の成長温度において、窒化物半導体やその原料ガス、成長雰囲気ガス（アンモニアガスや水素ガス等）と反応せず、上記C軸配向性が乱れないこと。

【0041】さらに、満たすことが望ましい要件として、次のことが挙げられる。

【0042】(v)下地の第一のIII族窒化物半導体層の分解を促進する触媒作用を有すること。

【0043】(vi)金属膜あるいはその窒化物膜と成長す

るIII族窒化物半導体層との実効的な格子不整合率が小さいこと。格子不整合率が15%以下であることが望ましい。

【0044】(vii)金属膜またはその窒化物膜と、第二のIII族窒化物半導体層との線膨張係数差が十分に小さいこと。

【0045】これらの条件を満たす金属膜とすることにより、歪みや反りを十分に緩和することのできる空隙部を好適に形成することができる。これらの条件を満たす材料として、たとえばチタン、ニッケル、タンタルまたはタングステンを含む金属膜が挙げられるが、上記の必要要件を満たす材料であれば、これ以外に、スカンジウム、イットリウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、レニウム、鉄、ルテニウム、オウミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、パラジウム、マンガン、銅、白金または金を含む材料も利用可能である。

【0046】金属膜を形成し、水素ガスまたは水素含有化合物ガスを含む雰囲気中で熱処理した際、金属膜中に微小な穴が形成され、この穴を通じて第一のIII族窒化物半導体層が揮発して空隙が形成される。上記材料を用いることにより、このような穴が好適に形成され、空隙の形成が促進される。また、上記材料のうち、チタンまたはニッケルを含む金属膜を選択した場合、空隙の形成が特に促進される。この理由は必ずしも明らかではないが、これらの金属がIII族窒化物半導体、特にGa₂N₂系半導体の分解を促進する触媒として機能することによるものと考えられる。

【0047】金属膜の厚さは、好ましくは1μm以下、より好ましくは300nm以下、最も好ましくは100nm以下とする。金属膜が厚すぎると、金属膜が窒化された際に膜表面の平坦性が損なわれ、ひいてはその上の第二のIII族窒化物半導体層に欠陥が発生したり、ひどい場合には単結晶成長が阻害されてしまうことがある。金属膜の下限については特に制限がないが、たとえば0.5nm以上とする。

【0048】金属膜形成後、第一のIII族窒化物半導体層中に空隙を形成するため、たとえば、水素ガスまたは水素含有化合物ガスを含む雰囲気中で基板を熱処理する。この熱処理により、第一のIII族窒化物半導体層の結晶構造が分解し、窒素等の構成元素が揮発し、この結果、層中に空隙が形成される。この方法によれば、歪みを十分に緩和できる構造の空隙層を、安定的に制御性良く形成することができる。

【0049】処理雰囲気は、水素ガスまたは水素含有化合物ガスを含む雰囲気とする。水素含有化合物ガスとは、分子中に水素を含む化合物のガスをいい、たとえば、アンモニア、ヒドラジン、アミン類、塩酸、ジクロロシラン等が例示される。

【0050】処理雰囲気としては、水素を含む混合ガス

雰囲気が好ましく、たとえば水素とアンモニアの混合ガスが好ましく用いられる。このようにすることによって、所望の空隙率を安定的に実現できる。ただし、アンモニアから主としてなるガスを用いることは好ましくない。アンモニアはIII族窒化物の成長ガスとして用いられるガスであることから、アンモニア雰囲気中で処理を行った場合、揮発した第一のIII族窒化物半導体層材料がアンモニアと反応し、金属膜上に再付着することがあり、この結果、金属膜上に第二のIII族窒化物半導体層を成長する際、成膜不良が発生する場合がある。水素とアンモニアの混合ガスは好ましく用いられるが、アンモニアの混合比は体積基準95%以下とすることが望ましい。

【0051】空隙形成のための熱処理は、好ましくは700℃以上、より好ましくは800℃以上とする。温度が低すぎると、空隙の形成効率が低下することがある。なお、上限については成膜材料等によって適宜設定されるが、Ga₂N系材料の場合、1400℃以下とすることが好ましい。

【0052】金属膜を窒化するための熱処理を空隙の形成とは別に行う場合、窒化のための熱処理は、500℃以上の温度で行うことが望ましい。熱処理温度が低すぎると金属膜の窒化反応が充分に進行せず、第二のIII族窒化物半導体層の成長が難しくなることがある。

【0053】第一のIII族窒化物半導体層の空隙率は、20%以上90%以下であることが望ましい。空隙率が小さすぎると歪緩和の効果が少なく、基板の反りの低減、欠陥密度の低減効果が得られないことがある。空隙率が大きすぎると、第二のIII族窒化物半導体層の成長の際、金属膜が部分的に剥離を起こし、結晶成長が阻害されることがある。

【0054】本発明において、第二のIII族窒化物半導体層は種々の半導体層とすることができるが、Ga₂N、AlGa₂N、InGa₂NまたはInAlGa₂Nとすることが好ましい。これらの材料に本発明を適用した場合、反りの低減、結晶欠陥の低減効果がより顕著となる。

【0055】第二のIII族窒化物半導体層の厚さは、1μm以上であることが望ましい。金属窒化膜表面には微小な穴が存在する場合があります、第二のIII族窒化物半導体層の成長初期には、その表面にも穴が引き継がれる。この穴は、徐々に埋まって最終的には無くなるが、この穴が埋まって表面が完全な平坦面になるために、第二のIII族窒化物半導体層の厚さは1μm以上とすることが好ましい。

【0056】本発明において、第一のIII族窒化物半導体層中に空隙を形成するための熱処理を行った後、上記熱処理を行った装置から基板を取り出すことなく、上記金属膜上に第二のIII族窒化物半導体層を形成する工程を行うことが望ましい。このようにすれば、基板表面の清浄性を保ち、高純度で欠陥の少ないエピタキシャル成

長を再現良く行うことができる。

【0057】本発明において、金属膜上に第二のIII族窒化物半導体層を形成する工程は、金属膜上に、直接または他の層を介して、開口部を有するマスクを形成した後、この開口部を成長領域として、開口部およびマスク上にIII族窒化物半導体層をエピタキシャル成長させる工程とすることができる。このようにした場合、マスク開口部を成長起点として、最初に開口部、次いでマスクを覆うように基板全面にIII族窒化物半導体層がエピタキシャル成長する。このような成長法として、選択横方向成長を行うELOとよばれる方法や、ファセット構造を形成させながら選択マスク成長させるFIELOとよばれる方法が採用することができる。

【0058】本発明において、第二のIII族窒化物半導体層を形成する工程の後、下地基板を除去する工程を行うこともできる。下地基板を除去する方法としては、空隙を有する上記第一のIII族窒化物半導体層に応力を加え機械的に上記下地基板を剥離する方法、金属膜または窒化された金属膜をエッチング除去して下地基板を剥離する方法等を用いることができる。

【0059】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。実施例中、混合ガスの混合比率は流量基準（体積基準）とした。

【0060】実施例1

本実施例により得られる半導体基板の構造を図1に、この基板を製造するための工程断面図を図2に示す。直径2インチの単結晶サファイアC面（0001）面）基板1上に、MOCVD法で、TMGとNH₃を原料として、アンドープのGa₂N層2を400nm成長した基板を用意した（図2（a））。このGa₂Nエピタキシャル基板上に、チタン膜3を20nm蒸着し（図2

（b））、これをMOCVD炉内に入れて、H₂を20%混合したArの気流中で、1050℃×20minの熱処理を施した（図2（c））。引き続き、同炉内で、チタン膜3上にTMGとアンモニアを原料として、1050℃でGa₂N層4を2μm成長した（図2（d））。以上により、図1に示す断面構造の半導体基板が得られた。

【0061】以上のようにして得られたGa₂Nエピタキシャル基板の表面は、非常に平坦で、顕微鏡観察およびSEM観察により、サファイア基板上に低温成長バッファ層を介して成長した既存のGa₂Nエピタキシャル基板と比較して、同等かそれ以上の良好な表面状態となっていることを確認した。本実施例で得られた基板のX線回折測定を行ったところ、Ga₂N（0002）面回折のFWHMは、基板面内のどこを測定しても約200sec.と、良好で均一な結晶性を有していることが確認できた。また、X線回折測定では、窒化チタン（111）面の回折ピークも観察されており、蒸着したチタン膜3がG

aN層4の結晶成長雰囲気中で窒化されていることが確認できた。

【0062】本実施例で得られた基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、基板表面全体にわたってピットの密度を測定したところ、 4×10^7 個/cm²と、非常に少なく、結晶性の高いGa_{0.9}N単結晶基板が得られていることを確認した。

【0063】この基板の反りの曲率半径を測定したところ、約20mと、非常に平坦な基板ができていることが確認できた。従来の方法により、サファイア基板上に低温成長バッファ層を介してGa_{0.9}Nを2μm成長すると、その基板の反りの曲率半径は約8mとなる。このことから、本実施例で得られた基板は、反りが大幅に低減できていることがわかる。

【0064】この基板を割り、その断面をSEMで観察したところ、サファイアC面基板1上に空隙を有するGa_{0.9}N層2'が形成され、その上の窒化されたチタン膜3を介して平坦なGa_{0.9}N層4が堆積されている構造になっていることが確認できた。SEMによる断面観察結果から算出したGa_{0.9}N層2'の空隙率は約50%であった。本実施例で成長した結晶の結晶性、平坦性が高かった理由は、この空隙を有するGa_{0.9}N層2'の介在によるものと考えられる。

【0065】実施例2

実施例1において、Ga_{0.9}N層2'中の空隙が、基板の熱処理工程で形成されていることを確認するために、実施例1と同様の方法でチタン膜3を蒸着した基板に熱処理を施し、その上にGa_{0.9}N層4を成長する前に取り出して、その断面をSEMで観察した。基板断面のSEM観察結果を図7に示す。その結果、サファイア上のGa_{0.9}N層2'中に、実施例1で観察されたものと同様の空隙が形成されていることが確認できた。

【0066】実施例3

本実施例の工程断面図を図2に示す。直径2インチの単結晶サファイアC面基板1上に、MOCVD法で、TMGとNH₃を原料として、アンドープのGa_{0.9}N層2を200nm成長した基板を用意した(図2(a))。このGa_{0.9}Nエピタキシャル基板上に、チタン膜3を25nm蒸着し(図2(b))、これをMOCVD炉内に入れて、H₂を20%混合したArの気流中で、1050℃×10minの熱処理を施した後(図2(c))、雰囲気ガスをN₂に換えて、更に1050℃×30minの熱処理を施した。その後、引き続き、同炉内で、チタン膜3上にTMGとアンモニアを原料として、1050℃でGa_{0.9}N層4を2μm成長した(図2(d))。

【0067】以上のようにして得られたGa_{0.9}Nエピタキシャル基板の表面は、非常に平坦で、顕微鏡観察およびSEM観察により、サファイア基板上に低温成長バッファ層を介して成長した既存のGa_{0.9}Nエピタキシャル基板と比較して、同等かそれ以上の良好な表面状態となっ

ていることを確認した。本実施例で得られた基板のX線回折測定を行ったところ、Ga_{0.9}N(0002)面回折のFWHMは、基板面内のどこを測定しても約180sec.と、良好で均一な結晶性を有していることが確認できた。また、X線回折測定では、窒化チタン(111)面の回折ピークも観察されており、蒸着したチタン膜3が窒化されていることが確認できた。この基板の反りの曲率半径を測定したところ、約25mと、非常に平坦な基板ができていることが確認できた。

【0068】本実施例で得られた基板を割り、その断面をSEMで観察したところ、実施例1の場合と同様に、図1に示すような、サファイア基板上に空隙を有するGa_{0.9}N層2'があり、その上の窒化されたチタン膜3を介して平坦なGa_{0.9}N層4が堆積されている構造になっていることが確認できた。

【0069】この成長法を10回繰り返し行ったところ良好な再現性が得られた。

【0070】実施例4

本実施例の工程断面図を図2に示す。直径2インチの単結晶サファイアC面基板1上に、MOCVD法で、TMGとNH₃を原料として、アンドープのGa_{0.9}N層2を500nm成長した基板を用意した(図2(a))。このGa_{0.9}Nエピタキシャル基板上に、チタン膜3を30nm蒸着し(図2(b))、これをMOCVD炉内に入れて、H₂80%+NH₃20%の混合気流中で、1050℃×30minの熱処理を施した(図2(c))。引き続き、同炉内で、チタン膜3上にTMGとアンモニアを原料として、1050℃でGa_{0.9}N層4を1μm成長した(図2(d))。

【0071】以上のようにして得られたGa_{0.9}Nエピタキシャル基板の表面は、非常に平坦で、顕微鏡観察およびSEM観察により、サファイア基板上に低温成長バッファ層を介して成長した既存のGa_{0.9}Nエピタキシャル基板と比較して、同等かそれ以上の良好な表面状態となっていることを確認した。この基板のX線回折測定を行ったところ、Ga_{0.9}N(0002)面回折のFWHMは、基板面内のどこを測定しても約180sec.と、良好で均一な結晶性を有していることが確認できた。

【0072】本実施例で得られた基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、基板表面全体にわたってピットの密度を測定したところ、 4×10^7 個/cm²と、非常に少なく、結晶性の高いGa_{0.9}N単結晶基板が得られていることを確認した。

【0073】この基板の反りの曲率半径を測定したところ、約25mと、非常に平坦な基板ができていることが確認できた。

【0074】この基板を割り、その断面をSEMで観察したところ、実施例1と同様に、図1に示すような、サファイア基板1上に空隙を有するGa_{0.9}N層2'があり、その上の窒化されたチタン膜3を介して平坦なGa_{0.9}N層

4が堆積されている構造になっていることが確認できた。

【0075】実施例5

実施例4で得られたGa_{0.5}N_{0.5}エピタキシャル基板をHVPE炉内に入れ、Ga_{0.5}N_{0.5}層4上に、さらにGa_{0.5}N_{0.5}層を300μm堆積した。成長に用いた原料は、NH₃とGaCl₃とした。成長条件は、常圧、基板温度1050℃とし、成長速度は80μm/hとした。

【0076】この基板を、弗化水素酸と硝酸の混合液中に浸漬したところ、チタン膜3（窒化されているものを含む）が選択的にエッチングされ、Ga_{0.5}N_{0.5}層4およびその上のGa_{0.5}N_{0.5}層が割れたりクラックが入ることなく、サファイア基板1が剥離した。その結果、Ga_{0.5}N_{0.5}単結晶の自立基板が得られた。

【0077】得られたGa_{0.5}N_{0.5}単結晶基板の反りを、測定したところ、基板の反りの曲率半径は約3mと、非常に平坦な基板ができていることが確認できた。また、得られたGa_{0.5}N_{0.5}単結晶基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、基板表面全体にわたってピットの密度を測定したところ、 1×10^7 個/cm²と非常に少なく、結晶性の高いGa_{0.5}N_{0.5}単結晶基板が得られていることを確認した。

【0078】実施例6

本実施例の工程断面図を図3に示す。直径2インチの単結晶サファイアC面基板1上に、MOCVD法で、TMGとNH₃を原料として、アンドープのGa_{0.5}N_{0.5}層2を300nm成長した基板を用意した（図3（a））。このGa_{0.5}N_{0.5}エピタキシャル基板上に、チタン膜3を20nm蒸着し（図3（b））、これをHVPE炉内に入れて、H₂ 80%+NH₃ 20%の混合気流中で、1050℃×45minの熱処理を施した（図3（c））。引き続き、同炉内で、チタン膜3上にNH₃とGaCl₃を原料とし、SiH₃Cl₂をドーパントとして、1050℃でSiドーパGa_{0.5}N_{0.5}層4を330μm成長した（図3（d））。

【0079】成長の終わった基板に600℃から200℃まで20℃/minの速度で冷却するという熱衝撃を繰り返し加えたところ、サファイアとGa_{0.5}N_{0.5}との熱膨張係数差に起因して、空隙を有するGa_{0.5}N_{0.5}層2'が破壊され、厚さ330μmのGa_{0.5}N_{0.5}層4が、サファイア基板1から剥離した（図3（e））。

【0080】剥離したGa_{0.5}N_{0.5}層4の裏面は、凹凸が激しかったが、これに研磨を施して、チタン膜3（窒化されているものを含む）を除去したところ、表面、裏面ともに平坦な、Ga_{0.5}N_{0.5}の自立基板を得ることができた（図3（f））。

【0081】上記と同様の方法で熱処理までを終えた基板を炉内から取り出し、その断面をSEMで観察したところ、Ga_{0.5}N_{0.5}層2'の空隙率は、60~70%となっていた。また、その表面のX線回折測定を行ったところ、窒化チタン(111)の回折ピークが観察され、Ga_{0.5}N_{0.5}層

2'中の空隙の形成と同時にチタン膜3の窒化が起きていたことが確認できた。窒化されたチタン膜3の表面は、略平坦で、無数の微小な穴があいている様子が観察された。

【0082】実施例7本実施例の工程断面図を図4に示す。直径2インチの単結晶サファイアC面基板1上に、MOCVD法で、TMGとNH₃を原料として、アンドープのGa_{0.5}N_{0.5}層2を300nm成長した基板を用意した（図4（a））。このGa_{0.5}N_{0.5}エピタキシャル基板上に、チタン膜3を25nm蒸着し（図4（b））、これを電気炉内に入れて、H₂とNH₃を等分に混合した雰囲気ガスの気流中で、1050℃×20minの熱処理を施した後、雰囲気ガスをN₂に換えて、更に1050℃×30minの熱処理を施した（図4（c））。

【0083】次に、FIELO法を用いてGa_{0.5}N_{0.5}層4の成長を行った。まず、基板上に熱CVD法によりSiO₂膜を0.5μm堆積し、フォトリソグラフィ工程により、SiO₂膜に<11-20>と平行にストライプ状の窓を開け、窒化チタン膜3を露出させ、マスク5を形成した（図4（d））。窓の幅は3μm、マスク5の幅は7μmである。この基板をMOCVD炉内に入れ、TMGとNH₃を原料として、基板温度を1050℃でGa_{0.5}N_{0.5}層4を4μm成長した（図4（e））。Ga_{0.5}N_{0.5}は、はじめ窓部の窒化チタン上にファセットを形成しながら選択的に成長し、マスクの溝部が埋まるとマスク上では横方向成長で基板全面を覆い、最終的に平坦な表面を持つGa_{0.5}N_{0.5}層4となった。得られたGa_{0.5}N_{0.5}単結晶エピタキシャル基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、基板表面全体にわたってピットの密度を測定したところ、 2×10^7 個/cm²と非常に少なく、結晶性の高いGa_{0.5}N_{0.5}単結晶エピタキシャル基板が得られていることを確認した。

【0084】実施例8

本実施例の工程断面図を図5に示す。まず実施例4と同様にして図5（a）までの工程を行い、Ga_{0.5}N_{0.5}エピタキシャル基板を得た。次いでその上に、熱CVD法によりSiO₂膜を0.5μm堆積し、フォトリソグラフィ工程により、SiO₂膜に<11-20>と平行にストライプ状の窓を開け、Ga_{0.5}N_{0.5}層4を露出させ、マスク5を形成した（図5（b））。窓の幅は3μm、マスク5の幅は7μmである。この基板をHVPE炉内に入れ、GaCl₃とNH₃を原料として、Ga_{0.5}N_{0.5}層6を300μm成長した（図5（c））。成長条件は、常圧、基板温度1050℃で、成長速度は80μm/hである。Ga_{0.5}N_{0.5}は、はじめ窓部のGa_{0.5}N_{0.5}上にファセットを形成しながら選択的に成長し、マスク5の溝部が埋まるとマスク5上では横方向成長で基板全面を覆い、最終的に平坦な表面を持つGa_{0.5}N_{0.5}層6となった（図5（c））。

【0085】得られた基板を、弗化水素酸と硝酸の混合液中に浸漬したところ、窒化されたチタン膜3が選択的にエッチングされ、Ga_{0.5}N_{0.5}層4および6が、割れたりク

ラックが入ることなく、サファイア基板1から剥がれた。その結果、Ga₂N単結晶の自立基板が得られた(図5(d))。

【0086】得られたGa₂N単結晶基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、基板表面全体にわたってピットの密度を測定したところ、 6×10^6 個/cm²と非常に少なく、結晶性の高いGa₂N単結晶基板が得られていることを確認した。また、この基板の反りの曲率半径は約5mと、平坦性も良好であった。

【0087】比較例1

本比較例の工程断面図を図6に示す。直径2インチの単結晶サファイアC面基板1上に、チタン膜3を0.1μm蒸着し(図6(a))、その上に酸化防止のために金膜9を膜厚10~20nmで蒸着した。

【0088】この基板をMBE炉(分子線結晶成長炉)内に入れ、700℃で基板上にGa₂N層4(膜厚2μm)を成長した(図6(b))。

【0089】MBE炉から取り出した基板をフッ化水素酸中に浸漬したところ、チタン膜3が選択的にエッチングされ、Ga₂N層4がサファイア基板から剥がれた。しかしながら、上述の各実施例と比較して基板の剥離のためにより多くの時間を要した。

【0090】得られたGa₂Nエピタキシャル層は、そのままの状態では成長時に導入された熟歪や格子歪のために反りが大きく、基板から剥離したと同時にロール状に巻きついてしまった。

【0091】本比較例と上述した実施例の結果との比較から、基板は空隙層を設けることにより、基板の剥離が容易になるとともに反りが顕著に低減されることが明らかになった。なお、以上で説明した実施例1~8において、Ga₂N層4の成膜時のキャリアガスとしてヘリウムを用いた。

【0092】実施例9

本実施例を図12を用いて説明する。直径2インチの単結晶サファイアC面基板1上に、MOVPE法で、TMGとNH₃を原料として、アンドープのGa₂N層2を500nm成長した基板を用意した(図12(a))。次に、このGa₂Nエピタキシャル基板上に、チタン膜3を20nm蒸着した(図12(b))。このTiを蒸着した基板のX線回折測定結果を図8に示す。Ga₂Nエピタキシャル基板上で、Tiが[0001]方向に配向している様子が観察された。この基板を電気炉内に入れて、アンモニアを25%混合したH₂気流中で、1070℃×30minの熱処理を施した。熱処理を施した基板のX線回折測定を行ったところ、図9に示すように、TiNの回折ピークが観察され、チタン膜3は[111]方向に配向したTiN膜に変わっていることが確認された。

【0093】また、その表面及び断面をSEMで観察したところ、それぞれ図10および図11と同様の構造になっていた。即ち、チタン膜3の表面には、サブミクロ

ンオーダーの微小な穴が均一に開いており、下地のGa₂N層2には深さ~500nmの空隙ができて、残った三角形のGa₂N層2の頂点で、チタン膜3が支えられているような断面構造である(図12(c))。断面SEM写真から見積もった空隙の多孔率は約65%であった。これをHVPE炉に入れ、Ga₂N層4を300μm堆積した(図12(d))。成長に用いた原料はNH₃とGaClである。また、供給ガス中のGaCl分圧、NH₃分圧は、それぞれ、 8×10^{-3} atm、 8×10^{-2} atmである。成長は常圧で行い、成長温度は1040℃とした。キャリアガスとしてはN₂を用いた。N₂をキャリアガスとして用いるのは横方向成長を促進して下地のGa₂N層2の空隙が埋め込まれてしまうのを防ぐためである。N₂の他にも、Ar、Heなどの不活性ガスを用いることで同様な効果が得られる。これとは別に、はじめにキャリアガスとしてN₂、Ar、Heなどの不活性ガスをを用い、表面を覆う程度の厚さとして例えばGa₂N層を20μm程度成長し、次にキャリアガスをH₂に切り替え、引き続きGa₂N層を成長して厚膜Ga₂N層4を得ることもできる。H₂キャリアガスでの成長における供給ガス中のGaCl分圧、NH₃分圧をそれぞれ、 1×10^{-2} atm、 2.5×10^{-1} atmとしてトータルとして300μmの厚さに成長したGa₂N層4表面は、すべてN₂キャリアガス中で成長を行った場合に比較して異常成長の抑制や表面モフォロジーの改善が見られた。Ga₂N層4は成長終了後の降温過程において空隙層を境にサファイアC面基板1から自然に剥離し、Ga₂Nの自立基板が得られた(図12(e))。

【0094】得られたGa₂N自立基板の表面は、非常に平坦で、顕微鏡観察およびSEM観察により、サファイア基板上に低温成長バッファ層を介して成長した既存のGa₂N層と比較して、同等かそれ以上の良好な表面状態となっていることを確認した。この基板のX線回折測定を行ったところ、Ga₂N(0002)面、および(10-10)面の回折のFWHMは、基板面内のどこを測定してもそれぞれ、約120arcsec.、150sec.と、良好で均一な結晶性を有していることが確認できた。また、得られたGa₂N単結晶基板の反りを測定したところ、基板の反りの曲率半径は約4mと、非常に平坦な基板ができていることが確認できた。従来の方でサファイア基板上にGa₂Nを300μm成長すると、その基板の反りの曲率半径は約50cmとなるので、本法により得られるGa₂N基板は、その反りが大幅に低減できていると言える。また、得られたGa₂N自立単結晶基板4の転位密度を、熱磷酸、硫酸混合液(250℃)に試料を浸した結果得られたエッチピットで観察したが、 1×10^7 cm⁻²と非常に少ないことが判明した。また、原子間力顕微鏡で表面のピットの密度を測定したところ、この値も 8×10^6 個/cm²と、非常に少なく、結晶性の高いGa₂N単結晶基板が得られていることを確認した。

【0095】実施例10

本実施例では、金属膜としてPtを用いた例について、実施例9と同様、図12を用いて説明する。直径2インチの単結晶サファイアC面基板1上に、MOVPE法で、TMGとNH₃を原料として、Ga₂N層2を1μm成長した基板を用意した(図12(a)。このGa₂N層1上に、金属Pt膜3を20nm蒸着し(図12(b))、これを電気炉に入れて、大気中で、850℃、20分間の熱処理を施した。この結果、Ga₂N層2中には高密度の空隙が形成され、金属Pt膜3には、高密度のサブミクロンサイズの穴が形成された(図12(c))。

【0096】この結晶をHVPE炉に入れ、Ga₂N層4を300μm堆積した(図12(d))。成長に用いた原料はNH₃とGaClである。また、供給ガス中のGaCl分圧、NH₃分圧は、それぞれ、 8×10^{-3} atm、 8×10^{-2} atmである。成長は常圧で行い、成長温度は1040℃とした。キャリアガスとしてはArを用いた。Arの他にN₂、Heなどの不活性ガスを用いることもできる。また、実施例9と同様にはじめにN₂、Ar、Heなどの不活性ガスをキャリアガスとして用い、Ga₂N層を50μm程度成長し、次にH₂を含むキャリアガスに切り替え、引き続き所望の厚さまでGa₂N層を成長する二段階成長を採用してもよい。これにより異常成長の抑制や、表面モフォロジの改善を図ることができる。本実施例では250μm厚のGa₂N層4を成長した。Ga₂N層4は成長終了後の降温過程において空隙層を境にサファイアC面基板1から自然に剥離し、Ga₂Nの自立基板が得られた(図12(e))。

【0097】得られたGa₂N自立基板の表面は、非常に平坦で、顕微鏡観察およびSEM観察により、サファイア基板上に低温成長バッファ層を介して成長した既存のGa₂N層と比較して、同等かそれ以上の良好な表面状態となっていることを確認した。この基板のX線回折測定を行ったところ、Ga₂N(0002)面、および(10-10)面の回折のFWHMは、基板面内のどこを測定してもそれぞれ、約100arcsec、130sec.と、良好で均一な結晶性を有していることが確認できた。また、得られたGa₂N単結晶基板の反りを、測定したところ、基板の反りの曲率半径は約5mと、非常に平坦な基板ができていることが確認できた。従来の方法でサファイア基板上にGa₂Nを300μm成長すると、その基板の反りの曲率半径は約50cmとなるので、本法により得られるGa₂N基板は、その反りが大幅に低減できていると言える。また、得られたGa₂N自立単結晶基板の転位密度を、熱燐酸、硫酸混合液(250℃)に試料を浸した結果得られたエッチピットで観察したが、 5×10^6 cm⁻²と非常に少ないことが判明した。また、原子間力顕微鏡で表面のピットの密度を測定したところ、この値も 5×10^6 個/cm²と、非常に少なく、結晶性の高いGa₂N単結晶基板が得られていることを確認した。

【0098】実施例11

本発明にかかる一実施例を、図13を用いて説明する。

【0099】直径2インチの単結晶サファイアC面基板1上に、MOVPE法で、TMGとNH₃を原料として、Ga₂N層2を300nm成長した基板を用意した(図13(a))。

【0100】この基板の上に、熱CVD法によりSiO₂膜を0.5μm堆積し、フォトリソグラフィ工程により、SiO₂膜に<11-20>と平行にストライプ状の窓を開け、Ga₂N層2を露出させ、マスク5を形成した(図13(b))。窓の幅は3μm、SiO₂マスク5の幅は7μmである。

【0101】このGa₂Nエピタキシャル基板上に、チタン膜3を25nm蒸着し(図13(c))、これをHVPE炉内に入れて、N₂とNH₃を等分に混合した雰囲気ガスの気流中で、1050℃で20分間熱処理を施した後、さらに雰囲気ガスをH₂に換えて、更に1050℃で30分間の熱処理を施した。この結果、Ga₂N層2には高密度の空隙が発生し(図13(d))、チタン膜3は窒化されてTiNに変化し、表面にはサブミクロンの微細な穴が高密度に形成された。引き続き、同炉内で、Ga₂N層4を300μm堆積した。成長に用いた原料はNH₃とGaClで、キャリアガスとしてHeを用いた。供給ガス中のGaCl分圧、NH₃分圧は、それぞれ、 8×10^{-3} atm、 8×10^{-2} atmである。成長は常圧で行い、成長温度は1050℃とした。Ga₂Nは、はじめ窓部に選択的に成長し、マスクの窓部が埋まるとマスク上では横方向成長で基板全面を覆い、最終的に平坦な表面を持つGa₂N層4となった(図13(e))。キャリアガスとしては、Heの他に、N₂やArなどの不活性ガスを用いることができる。この成長においても、最初、He、N₂、Arなどの不活性ガスをキャリアガスとして成長を行い、横方向成長で基板全面を覆った後、H₂を含むキャリアガスを用いて、所望の厚さまでGa₂Nを成長させることができる。これにより、成長表面の異常成長が抑制され、表面モフォロジが改善される。Ga₂N層4は成長終了後の降温過程においてボイド層を境にサファイア基板から自然に剥離した(図13(f))。剥離したGa₂N層4の裏面の凹凸を除去するために研磨を施して、チタン膜3(窒化されているものを含む)、SiO₂マスクを含むGa₂N層4の一部を除去したところ、表面、裏面ともに平坦な、Ga₂Nの自立基板を得ることができた(図13(g))。

【0102】得られたGa₂N自立基板の表面は、非常に平坦で、顕微鏡観察およびSEM観察により、サファイア基板上に低温成長バッファ層を介して成長した既存のGa₂N層と比較して、同等かそれ以上の良好な表面状態となっていることを確認した。この基板のX線回折測定を行ったところ、Ga₂N(0002)面、および(10-10)面の回折のFWHMは、基板面内のどこを測定して

もそれぞれ、約 60 arcsec.、80 sec. と、良好で均一な結晶性を有していることが確認できた。また、得られた GaN 単結晶基板の反りを、測定したところ、基板の反りの曲率半径は約 7 m と、非常に平坦な基板ができていることが確認できた。従来の方法でサファイア基板上に GaN を 300 μ m 成長すると、その基板の反りの曲率半径は約 50 cm となるので、本法により得られる GaN 基板は、その反りが大幅に低減できていると言える。また、得られた GaN 自立単結晶基板の転位密度を、熱燐酸、硫酸混合液 (250°C) に試料を浸した結果得られたエッチピットで観察したが、 $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ と非常に少ないことが判明した。また、原子間力顕微鏡で表面のピットの密度を測定したところ、この値も $2 \times 10^6 \text{ 個/cm}^2$ と、非常に少なく、結晶性の高い GaN 単結晶基板が得られていることを確認した。

【0103】実施例 12

GaN 単結晶基板 7 上に、チタン膜 3 を 20 nm 蒸着した (図 14 (a)、(b))。この基板を電気炉内に入れて、アンモニアを 25% 混合した H_2 気流中で、1100°C で 30 分間の熱処理を施した。その表面及び断面を SEM で観察したところ、チタン膜 3 の表面には、サブミクロンオーダーの微小な穴が均一に開いており、下地の GaN 単結晶基板 7 には深さ 500 nm 程度の空隙ができ、エッチングされずに残った三角形の GaN 結晶の頂点で、チタン膜 3 が支えられているような断面構造であった (図 14 (c))。

【0104】これを HVPE 炉に入れ、GaN 層 4 を 300 μ m 堆積した (図 14 (d))。成長に用いた原料は NH_3 と GaCl である。また、供給ガス中の GaCl 分圧、 NH_3 分圧は、それぞれ、 $8 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 、 $8 \times 10^{-2} \text{ atm}$ である。成長は常圧で行い、成長温度は 1040°C とした。キャリアガスとしては N_2 を用いた。 N_2 をキャリアガスとして用いるのは横方向成長を促進して下地の GaN 層の空隙が埋め込まれてしまうのを防ぐためである。 N_2 の他にも、Ar、He などの不活性ガスを用いることで同様な効果が得られる。これとは別に、はじめにキャリアガスとして N_2 、Ar、He などの不活性ガスを用い、表面を覆う程度の厚さとして例えば GaN を 20 μ m 程度成長し、次にキャリアガスを H_2 に切り替え、引き続き GaN を成長して厚膜 GaN 層 4 を得ることもできる。 H_2 キャリアガスでの成長における供給ガス中の GaCl 分圧、 NH_3 分圧をそれぞれ、 $1 \times 10^{-2} \text{ atm}$ 、 $2.5 \times 10^{-1} \text{ atm}$ としてトータルとして 300 μ m の厚さに成長した GaN 層 4 表面は、すべて N_2 キャリアガス中で成長を行った場合に比較して異常成長の抑制や表面モフォロジーの改善が見られた。成長終了後、弗酸・硝酸混合液によって TiN 層をエッチングしたところ、GaN 層 4 が GaN 単結晶基板 7 から剥離し、新たな GaN の単結晶基板が得られた (図 14 (e))。

【0105】得られた GaN 単結晶基板の表面は、非常に平坦で、顕微鏡観察および SEM 観察により、サファイア基板上に低温成長バッファ層を介して成長した既存の GaN 層と比較して、同等かそれ以上の良好な表面状態となっていることを確認した。この基板の X 線回折測定を行ったところ、GaN (0002) 面、および (10-10) 面の回折の FWHM は、基板面内のどこを測定してもそれぞれ、約 50 arcsec.、70 sec. と、良好で均一な結晶性を有していることが確認できた。また、得られた GaN 単結晶基板の反りを測定したところ、基板の反りの曲率半径は約 8 m と、非常に平坦な基板ができていることが確認できた。平坦性が非常に良いのは、下地基板としてサファイアなどを用いた場合と異なり、格子定数差や熱膨張係数差に起因する歪の発生が無いからである。

【0106】また、得られた GaN 単結晶基板の転位密度を、熱燐酸、硫酸混合液 (250°C) に試料を浸した結果得られたエッチピットで観察したが、 $7 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ と非常に少なく、結晶性の高い GaN 単結晶基板が得られていることを確認した。

【0107】実施例 13

本実施例を実施例 9 と同様、図 12 を用いて説明する。直径 2 インチの単結晶サファイア C 面基板 1 上に、MOVPE 法で、TMG と NH_3 を原料として、アンドープの GaN 層 2 を 300 nm 成長した基板を用意した (図 12 (a))。次に、この GaN エピタキシャル基板上に、チタン膜 3 を 10 nm 蒸着した (図 12 (b))。この基板を電気炉内に入れて、アンモニアを 25% 混合した H_2 気流中で、1070°C \times 30 min の熱処理を施した。熱処理を施した基板の X 線回折測定を行ったところ、図 9 に示したのと同様に、TiN の回折ピークが観察され、チタン膜 3 は [111] 方向に配向した TiN 膜に変わっていることが確認された。

【0108】また、その表面及び断面を SEM で観察したところ、それぞれ図 10 および図 11 と同様の構造になっていた。即ち、チタン膜 3 の表面には、サブミクロンオーダーの微小な穴が均一に開いており、下地の GaN 層 2 には深さ \sim 300 nm の空隙ができ、残った三角形の GaN 結晶の頂点で、チタン膜 3 が支えられているような断面構造である (図 12 (c))。断面 SEM 写真から見積もった空隙の多孔率は約 60% であった。これを HVPE 炉に入れ、GaN 層 4 を 300 μ m 堆積した (図 12 (d))。成長に用いた原料は NH_3 と GaCl である。また、供給ガス中の GaCl 分圧、 NH_3 分圧は、それぞれ、 $8 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 、 $8 \times 10^{-2} \text{ atm}$ である。成長は常圧で行い、成長温度は 1060°C とした。キャリアガスとして、 N_2 に H_2 を 2% 混合したものをを用いた。 H_2 と N_2 の混合ガスをキャリアとして用いることによって、高い結晶性と基板剥離を両立し、さらに、反りを抑制することができる。

【0109】 N_2 の代わりに、Ar、Heなどの不活性ガスを用いてもよい。Ga_{0.4}N層4表面は、 N_2 キャリアガスのみで成長を行った場合に比較して異常成長の抑制や表面モフォロジーの改善が見られた。Ga_{0.4}N層4は成長終了後の降温過程において空隙層を境にサファイア基板1から自然に剥離し、Ga_{0.4}Nの自立基板が得られた(図12(e))。得られたGa_{0.4}N自立基板の表面は、非常に平坦で、顕微鏡観察およびSEM観察により、サファイア基板上に低温成長バッファ層を介して成長した既存のGa_{0.4}N層と比較して、同等かそれ以上の良好な表面状態となっていることを確認した。

【0110】図15に、本実施例で得られたGa_{0.4}N自立基板の断面の蛍光顕微鏡写真を示す。図示したように、サファイア基板1から剥離した面においては、チタン膜3層とGa_{0.4}N界面付近で導入された欠陥がそのまま成長方向に引き継がれたと思われる黒い帯状のスジが観察された。しかし、剥離した面と反対側の表面(図中上面)側において、このようなスジは消滅しており、良好な結晶構造を有することが観察された。

【0111】実施例14

本実施例において、Ga_{0.4}N層4成長時のキャリアガスとして、 N_2 に H_2 を10%混合したものをを用いた点を除いて実施例13と同様にしてGa_{0.4}N自立基板を形成した。 H_2 と N_2 の混合ガスをキャリアとして用いることによって、高い結晶性と基板剥離を両立し、さらに、反りを抑制することができる。 N_2 の代わりに、Ar、Heなどの不活性ガスを用いてもよい。Ga_{0.4}N層4表面は、 N_2 キャリアガスのみで成長を行った場合に比較して異常成長の抑制や表面モフォロジーの改善が見られた。得られたGa_{0.4}N自立基板の表面は、非常に平坦で、顕微鏡観察およびSEM観察により、サファイア基板上に低温成長バッファ層を介して成長した既存のGa_{0.4}N層と比較して、同等かそれ以上の良好な表面状態となっていることを確認した。この基板のX線回折測定を行ったところ、Ga_{0.4}N(0002)面、および(10-10)面の回折のFWHMは、基板面内のどこを測定してもそれぞれ、約70arcsec.、90arcsec.と、良好で均一な結晶性を有していることが確認できた。また、得られたGa_{0.4}N自立基板の曲率半径は約8mであり、非常に平坦な基板が得られたことがわかった。また、得られたGa_{0.4}N自立基板を熱燐酸、硫酸混合液(250℃)でエッチングし、表面に形成されるエッチビットを計数したところ、その密度は $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ と非常に少なく、低転位のGa_{0.4}N単結晶基板が得られていることを確認した。

【0112】図16に、本実施例で得られたGa_{0.4}N自立基板の断面の蛍光顕微鏡写真を示す。図示したように、本実施例においては、図15で見られた黒い帯状のスジは消滅しており、サファイア基板1から剥離した面近傍に略均一な状態で黒い影が観測されるのみである。これは、キャリアガス中の水素混合量を実施例13よりも増

やしたことにより、欠陥が表面方向にまで引き継がれるのを抑えることができ、その上部の結晶を良好に形成することができたためと考えられる。

【0113】以上述べた実施例においては、本発明をGa_{0.4}N基板の製造方法に適用した例について説明したが、窒化アルミニウムガリウムや窒化ガリウムインジウムなどの3元混晶の単結晶自立基板の製造や、Mgなどをドーピングしたp型Ga_{0.4}N基板の製造に適用することもできる。また、上記実施例では金属膜としてチタン膜を用いたが、合金膜を用いることもできる。さらに、金属膜表面に、サーファクタント効果を有するシリコンなどの元素を吸着させてからGa_{0.4}N層を成長し、欠陥密度をより低減させる方法を採用することもできる。

【0114】また、マスクを用いた選択成長に関し、実施例ではストライプ状のマスクパターンを用いた例を述べたが、点状の窓や市松模様状の窓など、種々のマスクパターンの使用が考えられる。

【0115】また、Ga_{0.4}N層4成長時のキャリアガスとして、 H_2 と不活性ガスとの混合ガスをを用いる例を説明したが、はじめにキャリアガスとして不活性ガスのみ、または低濃度の H_2 を含む混合ガスを用いて下地のGa_{0.4}N層2の表面を覆う程度の厚さとし、その後徐々に混合ガス中の H_2 の含有量を増やしてGa_{0.4}N層4を成長させてもよい。

【0116】本発明により得られるIII族窒化物半導体基板は、Ga_{0.4}N系デバイス用の基板として広く用いることができる。特に、レーザダイオード用の基板として用いると、欠陥密度の低い良質なGa_{0.4}N系結晶が得られるため、信頼性の高い高性能なレーザダイオードを作成することができるようになる。

【0117】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、空隙を有する第一のIII族窒化物半導体層上に第二のIII族窒化物半導体層を形成しているため、以下の効果が得られる。

【0118】第一に、欠陥密度が低く、結晶品質の良好なIII族窒化物半導体基板を得ることができる。空隙を有する層が歪み緩和層として機能し、下地基板と第二のIII族窒化物半導体層との格子定数差や熱膨張係数差に起因する歪みを緩和するからである。

【0119】第二に、得られる半導体基板の反りを顕著に低減でき、デバイスプロセスのフォトリソグラフィ工程における歩留まり向上等を図ることができる。空隙を有する層が歪み緩和層として機能し、下地基板と第二のIII族窒化物半導体層との格子定数差や熱膨張係数差に起因する歪みを緩和するからである。

【0120】第三に、基板の除去が容易に行えるため、大口径で、クラックや傷のない、形の整ったGa_{0.4}N単結晶の自立基板を容易に得ることができる。下地基板と第二のIII族窒化物半導体層との間に空隙を有する層が介

在するため、薬液や機械的衝撃等により容易に下地基板を除去できるからである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る半導体基板の断面図である。

【図 2】本発明に係る半導体基板の製造方法を示す工程断面図である。

【図 3】本発明に係る半導体基板の製造方法を示す工程断面図である。

【図 4】本発明に係る半導体基板の製造方法を示す工程断面図である。

【図 5】本発明に係る半導体基板の製造方法を示す工程断面図である。

【図 6】半導体基板の製造方法を示す工程断面図である。

【図 7】本発明に係る半導体基板の断面の図面代用写真である。

【図 8】実施例における X 線回折測定結果を示す図である。

【図 9】実施例における X 線回折測定結果を示す図である。

【図 10】実施例における SEM 観察結果を示す図面代用写真である。

【図 11】実施例における SEM 観察結果を示す図面代用写真である。

【図 12】本発明に係る半導体基板の製造方法を示す工程断面図である。

【図 13】本発明に係る半導体基板の製造方法を示す工程断面図である。

【図 14】本発明に係る半導体基板の製造方法を示す工程断面図である。

【図 15】本発明の実施例 13 で得られた GaN 自立基板の断面の蛍光顕微鏡写真を示す図である。

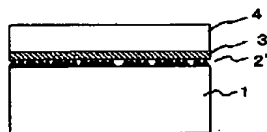
【図 16】本発明の実施例 14 で得られた GaN 自立基板の断面の蛍光顕微鏡写真を示す図である。

【図 17】第二の III 族窒化物半導体形成時のキャリアガス中の水素混合量（体積％）と、X 線ロックンカーブ（XRD）の半値幅および自立基板の反りの曲率半径との関係を示すグラフである。

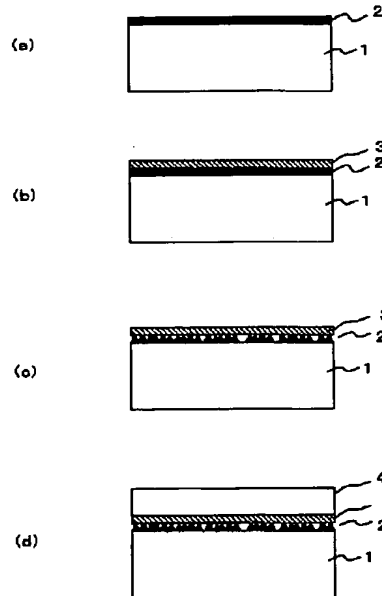
【符号の説明】

- 1 サファイア C 面（0001）面）基板
- 2 GaN 層
- 2' 空隙を有する GaN 層
- 3 チタン膜（金属 Pt 膜）
- 4 GaN 層
- 5 マスク
- 6 GaN 層
- 9 金膜

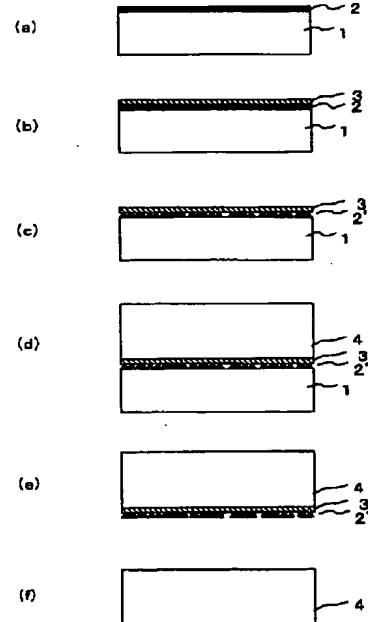
【図 1】



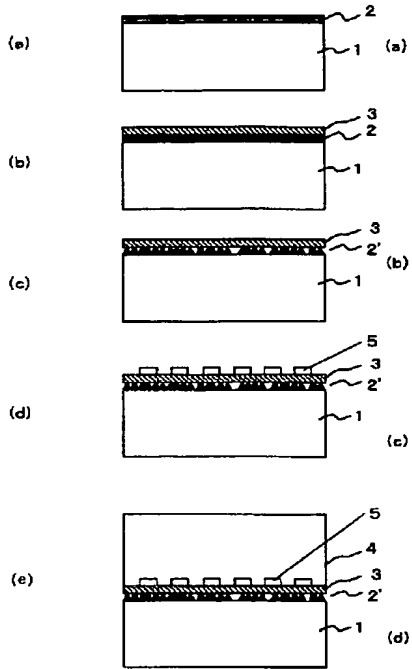
【図 2】



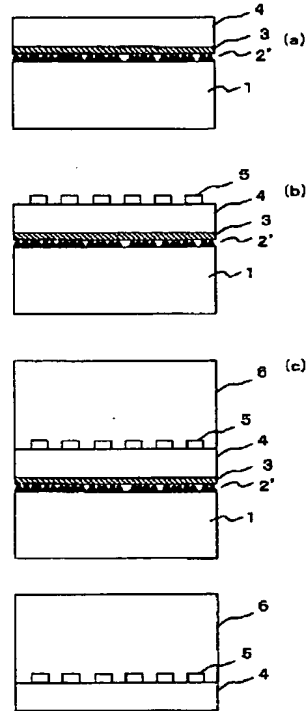
【図 3】



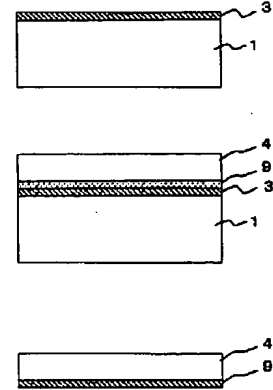
【図4】



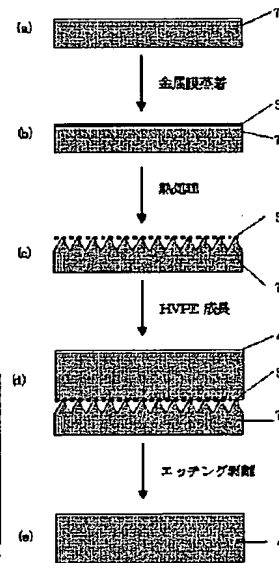
【図5】



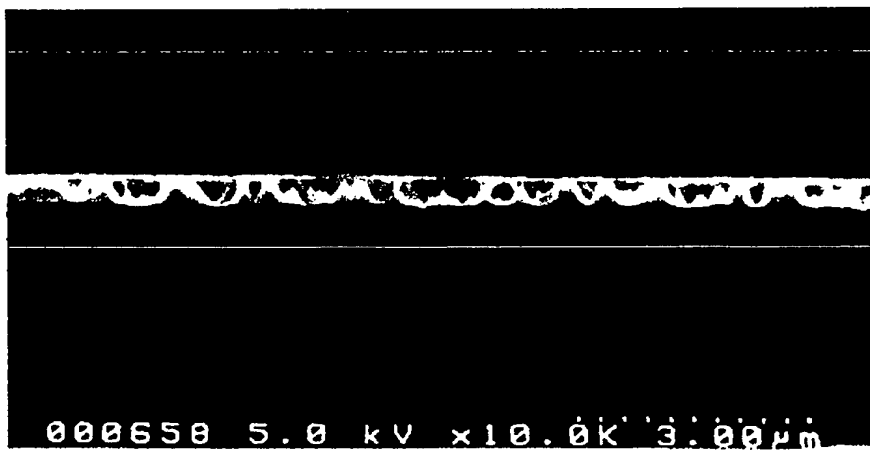
【図6】



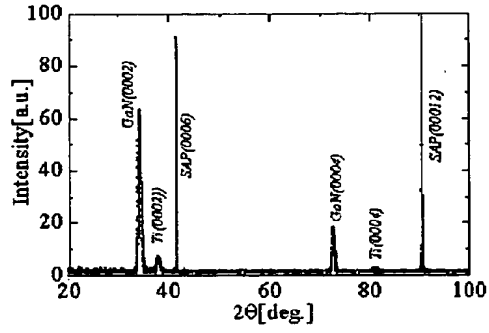
【図14】



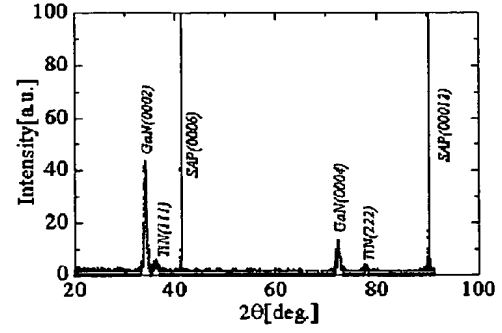
【図7】



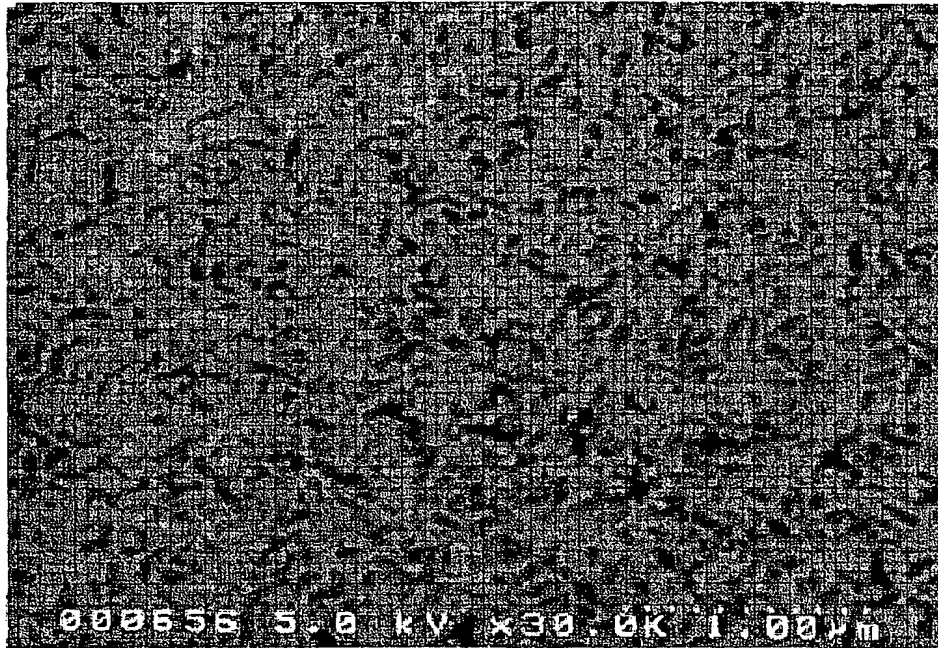
【図8】



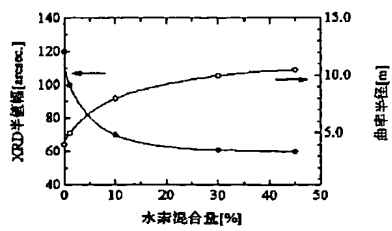
【図9】



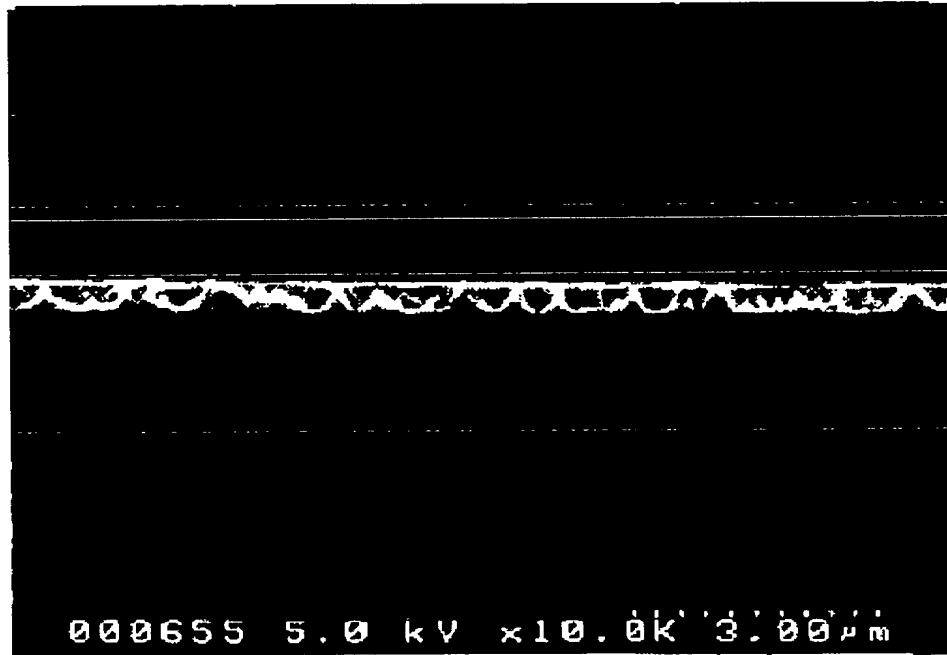
【図10】



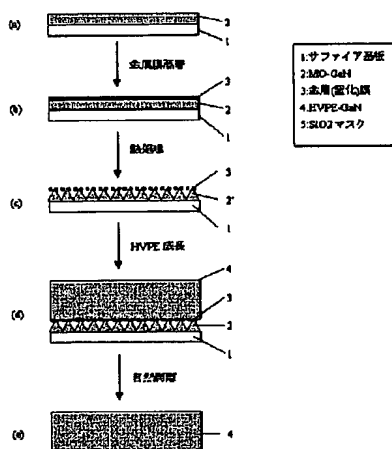
【図17】



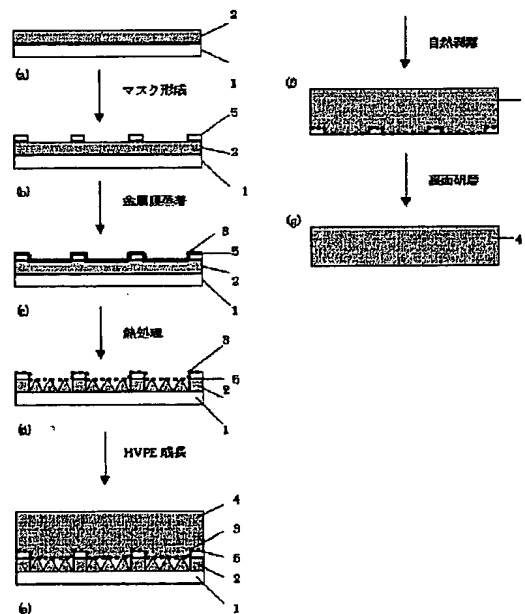
【図11】



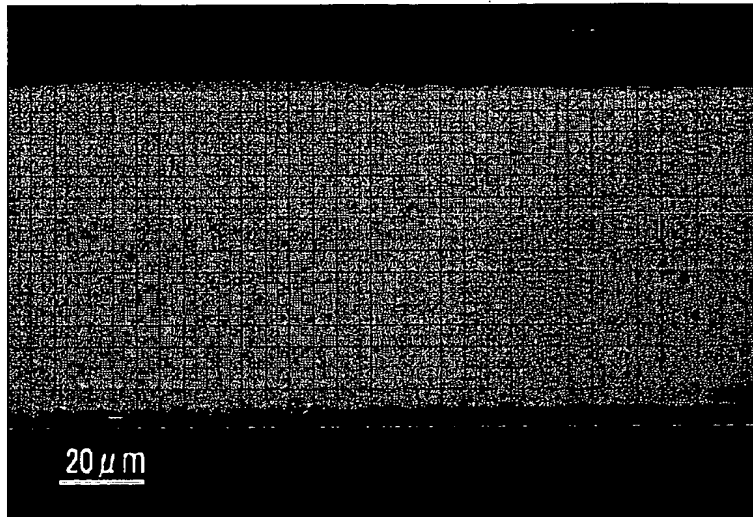
【図12】



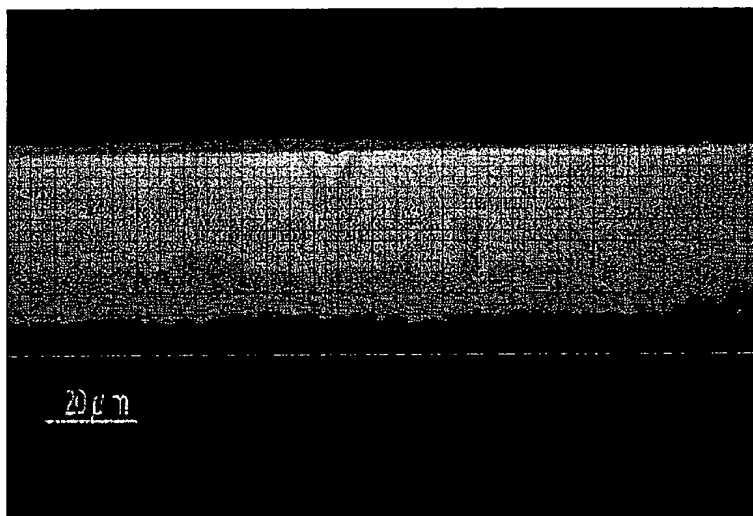
【図13】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(72)発明者 柴田 真佐知
茨城県土浦市木田余3550番地 日立電線株
式会社アドバンスリサーチセンタ内

(72)発明者 大島 祐一
茨城県土浦市木田余3550番地 日立電線株
式会社アドバンスリサーチセンタ内
Fターム(参考) 5F045 AA04 AB14 AB17 AB18 AB40
AC08 AC12 AC15 AC16 AF09
BB11 CA11 CA12 DA61 HA16